



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 369-Sp.

416704

416704  
C08G/1001F

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMIDAS BASICA  
MENTE MODIFICADAS.

-----

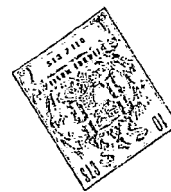
*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente  
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

-----

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de poliamidas básicamente modificadas, así como a los hilos y fibras preparados de ellas. Estas se pueden teñir con colorantes reactivos en intensas tonalidades de color sólidas a la luz, al sudor, al agua y al lavado por hervor.

5.

416704



Ya es conocido que las poliamidas, especialmente las poliamidas de lactamas, se pueden teñir con colorantes reactivos. En comparación con los colorantes de dispersión y de ácido empleados hoy día principalmente para el teñido de poliamidas, los teñidos con colorantes reactivos poseen una serie de ventajas dignas de destacar y que se pueden atribuir a la reacción de los grupos activos del colorante con los grupos funcionales de las poliamidas, bajo desarrollo de enlaces químicos verdaderos. Así, por ejemplo, el nivel de las solideces de las poliamidas teñidas con colorantes reactivos se mejora en forma sorprendente. En sus solideces al mojado, al sudor, a la abrasión los colorantes reactivos son claramente superiores a los surtidos convencionales.

Sin embargo, la capacidad de penetración del color de los colorantes reactivos y con ello la intensidad de los teñidos logrables sobre las poliamidas standard normales está limitada y no es posible obtener teñidos intensos con más de un 2% en la poliamida teniendo las solideces características para los teñidos reactivos respecto a las solideces al sudor, al agua y al lavado por hervor sobre dichas fibras de poliamida. El rendimiento de fijación de los colorantes reactivos corresponde solamente al contenido en grupos finales funcionales en la poliamida y por lo tanto está por regla general agotado con teñidos al 2%. Un mayor contenido en colorante se presenta en caso dado en forma salina y se puede eliminar fácilmente mediante un enjabonado alcalino.

También es conocido que las poliamidas básicamente modificadas, que en la cadena contienen grupos amino terciarios, poseen, en comparación con las poliamidas que disponen sólo de grupos finales amino, una capacidad receptora de colo-



rante mayor para los colorantes ácidos y los colorantes reactivos aniónicos.

- Las solideces al sudor, al agua y al lavado de los teñidos con colorantes reactivos sobre tales poliamidas básicamente modificadas con grupos amino terciarios no son, sin embargo, en los teñidos cuyo contenido en colorante asciende más a un 2% en promedio, mejores que en las poliamidas que como grupos básicos solamente disponen de grupos finales amino, ya que los grupos amino terciarios no entran en consideración para una reacción con los grupos reactivos del colorante reactivo, con lo cual solamente se sumenta la capacidad de recepción de la proporción de colorante enlazado en forma de sal. Las solideces al sudor, al agua y al lavado de los colorantes reactivos sobre poliamidas básicamente modificadas mediante grupos amino terciarios se determinan, por lo tanto, exclusivamente por el contenido de grupos finales amino existentes.

- También es conocido que se puede mejorar la capacidad de recepción de color de las poliamidas a los colorantes si se cuida de que las poliamidas tengan un mayor número de grupos finales amino. Esto se puede lograr, por ejemplo, agregando aminas libres a los productos de partida formadores de poliamida antes de la policondensación. Las aminas empleadas para esta finalidad pertenecen a las mono- y poliaminas, así como también a las aminas heterocíclicas. Las poliamidas que se obtienen conforme a este procedimiento y que muestran un número más elevado de grupos funcionales (grupos finales amino) son sin embargo muy difíciles de hilar. Cuando se agrega una cantidad correspondientemente mayor de amina para lograr una apreciable mejora de la entintabilidad, la masa de poliamida tiende a gotear durante el hilado, es decir, que el hilado ya

416704



no es posible.

- Según un procedimiento conocido (patente belga nº 693.000) se le puede agregar a la poliamida, antes de la condensación, adicionalmente a la poliamina, una cantidad correspondiente de un ácido dicarboxílico alifático, tal como ácido adípico o ácido glutárico, empleándose como cantidad correspondiente 0,3 a 1,1 moles de ácido dicarboxílico por mol de poliamina. Este procedimiento tiene sin embargo la desventaja de que, por reacción del ácido dicarboxílico con los tres grupos amino de la poliamina, se pueden formar estructuras fácilmente reticuladas que son indeseadas para la conformación de las poliamidas así obtenidas a hilos, fibras o películas. Esto sucederá ya que en las poliamidas, que entre los grupos amino primarios y secundarios tienen menos de tres átomos de carbono, las diferencias de reactividad son reducidas y sólo es cuestión de tiempo cuando el preparado esté reticulado y ya no sea hilable. Por esta razón este procedimiento no es industrialmente realizable para la obtención de poliamidas de alto peso molecular, lineales e hilables.

- También es, además, conocido el emplear simultáneamente ácidos monocarboxílicos alifáticos o aromáticos, tales como ácido acético o ácido benzoico, como reguladores de la policondensación. Según la patente británica 1 065 363 se propone emplear, además de poliaminas, ácidos dicarboxílicos y ácidos monocarboxílicos, pudiéndose demostrar que empleando cantidades adecuadas de ácido dicarboxílico y ácido monocarboxílico se podían influenciar en forma deseada las propiedades especiales de la poliamida. Las poliamidas así obtenidas son materiales adecuados con respecto a su empleo como sustancias endurecedoras para resinas epoxi, pero, sin embargo, es imposible, bajo las condiciones cuantitativas indicadas de ácidos monocarboxílico, ácido dicarboxílico y lactama adicionada, variarlas

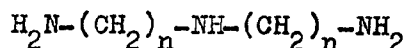
- 416704



de manera que se obtengan poliamidas de alto peso molecular, lineales, hilables, lo que tampoco era de esperar.

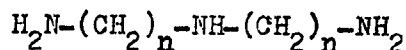
Se ha descubierto ahora que se pueden teñir poliamidas básicamente modificadas y las estructuras formadas del

5. mismo, tales como hilos, películas y fibras, que se pueden teñir con colorantes reactivos en forma sólida a la luz y en tonalidades de color intensas, sólidas al sudor, al agua y al lavado por hervor, mediante policondensación de productos de partida formadores de poliamida, especialmente de lactamas, en
10. presencia de triaminas alifáticas de fórmula



- donde  $n = 2$  a  $6$ , ácidos dicarboxílicos y ácidos monocarboxílicos, si por  $100$  moles de la lactama policondensable se agregan  $0,1$  a  $5,0$  moles, preferentemente  $1,0$  a  $2,0$  moles de una triamina alifática de la fórmula arriba mencionada y por mol de triamina  $2$  equivalente de grupos carboxílicos en forma de ácidos dicarboxílicos y ácidos monocarboxílicos, siendo la proporción molar entre ácidos mono- y dicarboxílicos entre  $10 : 1$  y  $1 : 20$ , preferentemente entre  $3 : 1$  y  $1 : 3$ .
- 15.

20. El objeto de la presente invención es por lo tanto un procedimiento para la obtención de poliamidas básicamente modificadas por policondensación de lactamas o ácidos  $\omega$ -amino carboxílicos en presencia de triaminas de fórmula



25. donde  $n = 2$  a  $6$ , ácidos dicarboxílicos y ácidos monocarboxílicos, que se caracteriza porque por  $100$  moles de la lactama po-

416704

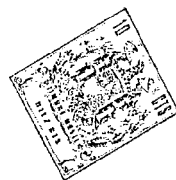


5. licondensable se agregan 0,1 a 5,0 moles de la triamina alifática y por mol de triamina adicionada 2 equivalentes de grupos carboxilo en forma de ácidos dicarboxílicos y ácidos monocarboxílicos, siendo la proporción molar entre ácidos mono- y dicarboxílicos entre 10 : 1 y 1 : 20.

10. La obtención según la presente invención de las poliamidas básicamente modificadas, que se pueden teñir con colorantes reactivos en forma sólida a la luz y en intensas tonalidad sólidas al sudor, al agua y al lavado por hervir, se efectúa según los métodos usuales para la obtención de las poliamidas no modificadas en que se basan en cada caso, partiendo de las lactamas formadoras de poliamida usuales o bien de los ácidos  $\omega$ -aminocarboxílicos, a los cuales se les agregan entonces los agentes de modificación.

15. Por lo general se procede policondensando la mezcla de los componentes, en las proporciones cuantitativas indicadas, en un autoclave bajo exclusión de oxígeno durante 4 a 10 horas a temperaturas superiores a 200°C, preferentemente a 250 a 275°C y elaborando las fusiones de poliamida modificadas básicamente, obtenidas a estructuras conformadas, tales como hilos, películas o fibras. La adición de pigmentos, estabilizadores, blanqueadores y sustancias similares no influencia la obtención de las poliamidas básicamente modificadas. Todos los participantes en la reacción deben soportar, sin embargo, las condiciones de tiempo y temperatura indicadas sin sufrir descomposición; así por ejemplo, los ácidos mono- y dicarboxílicos empleados no se deben descaroxilar.

30. Como lactamas que son adecuadas para la policondensación sean mencionadas en primer lugar las lactamas alifáticas con hasta 13 átomos de anillo, tales como por ejemplo,  $\gamma$ -



- butirolactama,  $\delta$ -valerolactama,  $\xi$ -caprolactama ó  $\omega$ -laurillactama ó los correspondientes ácidos  $\omega$ -aminocarboxílicos, tales como, por ejemplo, ácido  $\gamma$ -aminobutírico,  $\xi$ -aminocarbónico ó  $\omega$ -aminodecánico. Preferentemente adecuada para la obtención de
5. las poliamidas de la presente invención es la  $\xi$ -caprolactama. Como triaminas alifáticas sean mencionadas la dietilentriamina, 3,3'-diamini-dipropilamina, espermidina, 4,4'-diamino-dibutilamina ó 6,6'-diamino-dihexilamina. Las aminas se pueden emplear también en mezcla entre sí, preferentemente se emplea sin
10. embargo dietilentriamina.

Se ha demostrado además que también se pueden emplear las aminas de valencia más alta, tales como trietilentetraamina, tetraetilenpentamina, etc.

- Acidos dicarboxílicos adecuados son los ácidos dicarboxílicos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, el ácido oxálico, succínico, glutárico, adípico, sebácico, decandicarboxílico, teraftálico, isoftálico o ciclohexan-1,4-dicarboxílico. En especial se emplean ácidos dicarboxílicos alifáticos con hasta 10 grupos de metileno, teniendo especial preferencia el ácido adípico. Sin embargo, también se pueden emplear sus derivados formadores de poliamida, tales como, por ejemplo, sus ésteres de alquilo inferior, tales como los ésteres de dimetilo o dietilo.
- 15.
- 20.

- Acidos monocarboxílicos adecuados son los ácidos monocarboxílicos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, el ácido acético, butírico, laurínico, estearínico, benzóico, los ácidos benzóicos sustituidos con grupos alquilo, halógeno o alcoxi o el ácido ciclohexancarboxílico. Son especialmente adecuados los ácidos monocarboxílicos aromáticos, teniendo preferencia el ácido benzóico.
- 25.
- 30.

416704

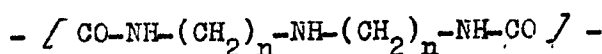


- Para obtener una poliamida básicamente modificada, que se puede teñir con colorantes reactivos en forma sólida a la luz y en tonalidades de color intensas sólidas al sudor, al agua y el lavado por hervor, la proporción cuantitativa de los
5. participantes en la reacción es crítica. Así, por ejemplo, es imprescindible que por 100 moles de lactama policondensable se agregen 0,1 - 5,0 moles (correspondiente a 50 a 440 mVal de grupos amino/kg en la poliamida), preferentemente 1,0 a 2,0 moles de la triamina alifática, así como una cantidad de ácidos
10. mono- y dicarboxílicos de manera que por mol de la triamina alifática correspondan como máximo dos equivalentes de carboxilo. Además es necesario que la proporción molar entre ácido mono- y dicarboxílico se encuentre entre 10 : 1 y 1 : 20, preferentemente entre 3 : 1 y 1 : 3.
15. Otro objeto de la presente invención son, por lo tanto, las poliamidas básicamente modificadas, obtenidas por policondensación de lactamas o de ácidos  $\omega$ -aminocarboxílicos junto con 0,1 a 5 moles por 100 moles de lactama de triaminas de fórmula  $H_2N-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_n-NH_2$  (con  $n = 2$  a  $6$ ) y 2 equivalentes de grupos carboxilo por mol de triamina en forma de
20. ácidos dicarboxílicos y ácidos monocarboxílicos, siendo la proporción molar entre ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos entre 10 : 1 y 1 : 20, teñidos con colorantes reactivos.
25. Las poliamidas básicamente modificadas obtenidas según la presente invención son adecuadas para la conformación a hilos, películas o fibras y muestran unas viscosidades relativas  $\eta_{rel}$  entre 2,4 y 3,1, preferentemente 2,6 y 2,8. Para lograr las excelentes propiedades de tintoreidad son necesarias aditivos de triamina alifática de la fórmula antes indicada,
30. preferentemente de 1,0 a 2,0 moles por 100 moles de lactama

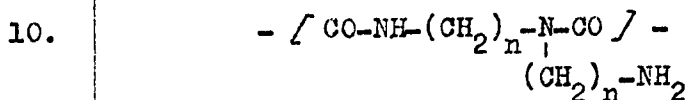


formadora de poliamida. Las poliamidas básicamente modifica-  
das obtenidas según la presente invención muestran entonces  
contenidos en grupos amino entre 120 mVal/kg y 220 mVal/kg.

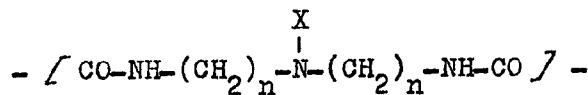
Las poliamidas básicamente modificadas, obtenidas  
5. según la presente invención, poseen por 100 moles de lactama  
formadora de poliamida 0,1 a 5,0, preferentemente 1,0 a 2,0  
unidades estructurales repetidas de fórmula general



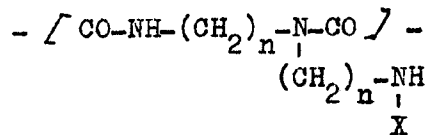
y/o de fórmula



que pueden reaccionar con los grupos reactivos de los coloran-  
tes reactivos bajo desarrollo de las unidades estructurales re-  
petidas de fórmula general



15. y/o de fórmula



en la que n = 2 a 6 y X significa el resto del colorante reac-  
tivo (colorante reactivo sin grupo de salida).

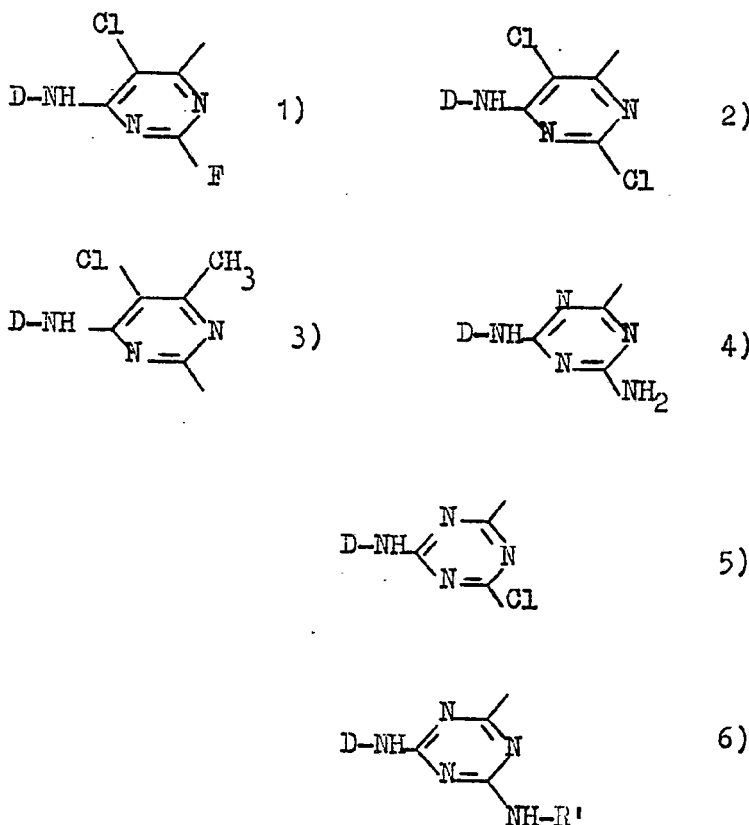
Como colorantes reactivos para teñir las poliami-

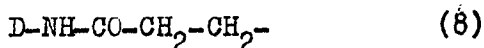
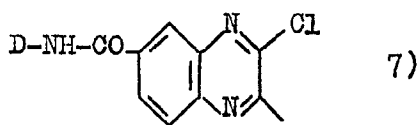
416704



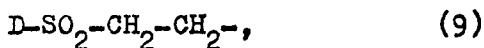
- das, obtenidas según la presente invención, y los hilos y fibras obtenidos de ellos, entran preferentemente en consideración los colorantes hidrosolubles que llevan 1 - 4 grupos sulfuro de la serie azoica, antraquinónica y ftalocianínica que muestran como mínimo un grupo reactivo con la fibra, por ejemplo, un grupo monoclora- ó diclorotriazinílico, dicloroquinoxalínico, tricloro- o difluorocloro-pirimidínico, metil- o etil-sulfonilbenzotiazolínico, metilsulfonil-pirimidínico, cloruro 4-sulfonamido-bencílico,  $\alpha$ -bromoacrilamídico, vinilsulfónico o semiéster del ácido  $\beta$ -oxietilsulfúrico.
- 5.
- 10.

Como restos de colorante reactivo X entran por lo tanto preferentemente en consideración aquéllos de las siguientes fórmulas:



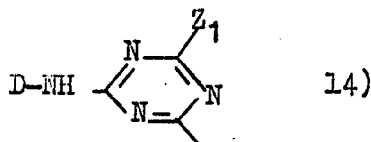
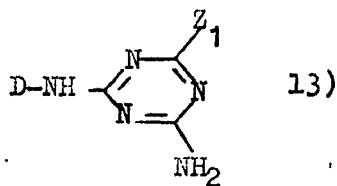
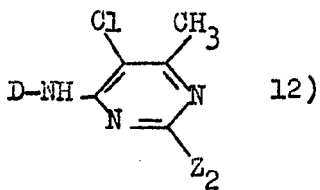
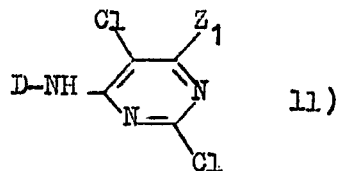
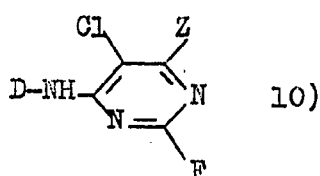


6

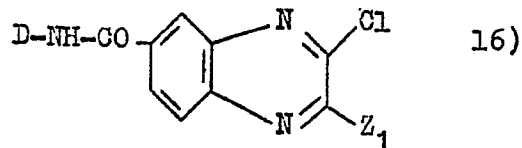
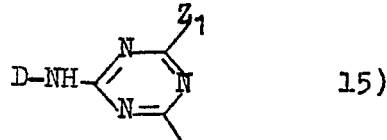


5. en las cuales D significa un resto colorante de la clase de los colorantes azóicos, antraquinónicos o ftalocianínicos, y R' significa un resto fenilo, en caso dado conteniendo grupos sulfo.

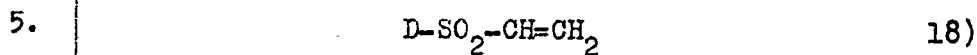
10. El teñido de las poliamidas básicamente modificadas se efectúa por lo tanto preferentemente con colorantes de las fórmulas siguientes:



416704



6



donde D significa un resto colorante de la clase de los colorantes azoicos, antraquinónicos o ftalacianínicos, Z significa Cl ó F,  $Z_1$  significa Cl,  $Z_2$  significa  $SO_2-CH_3$  y R' un resto de fenilo en caso dado conteniendo grupos sulfo.

10. En las publicaciones siguientes se describen tales colorantes reactivos, conteniendo estos como mínimo un grupo capaz para la reacción con materiales fibrosos que contiene grupos NH y como mínimo un grupo ácido sulfónico:

Angewandte Chemie 1961, página 125 - 136;

15. Angewandte Chemie 1964, página 423 - 431;

American Dyestuffs Reporter 1961, página 505 - 515;

Dyer 1963, página 891 - 892; 1964, página 31 - 37;

SVF-Fachorgan 1964, página 116 - 123;

Melliand Textilberichte 1967, página 693 - 696;

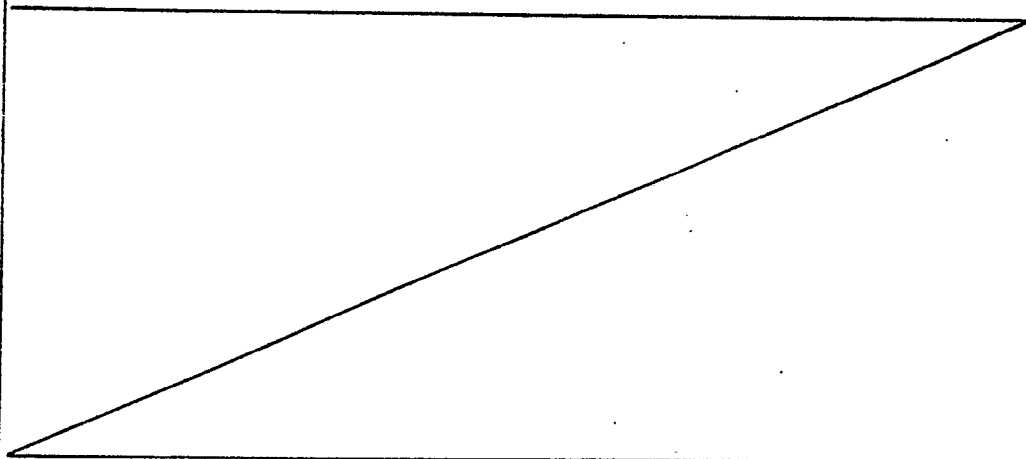
20. Izv. vyssich uc. Zav. Technol. tekstil. Prom. 1966, página 102 - 107;

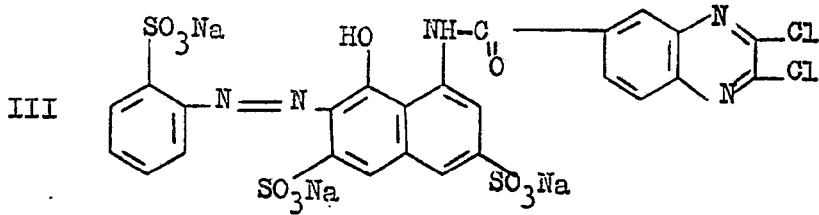
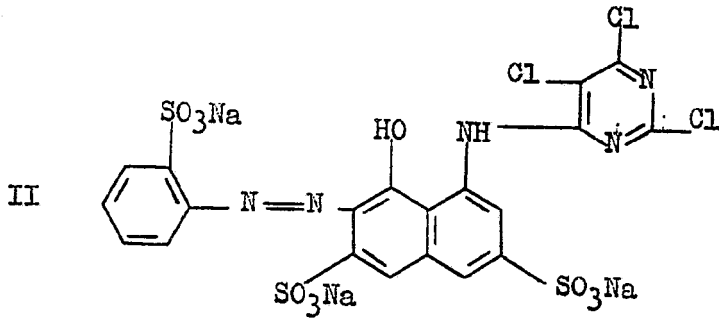
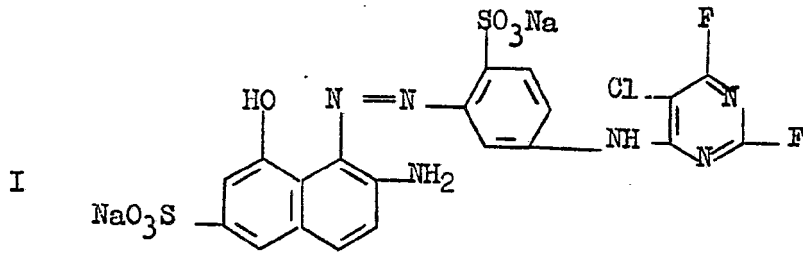
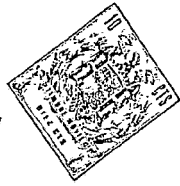
416704

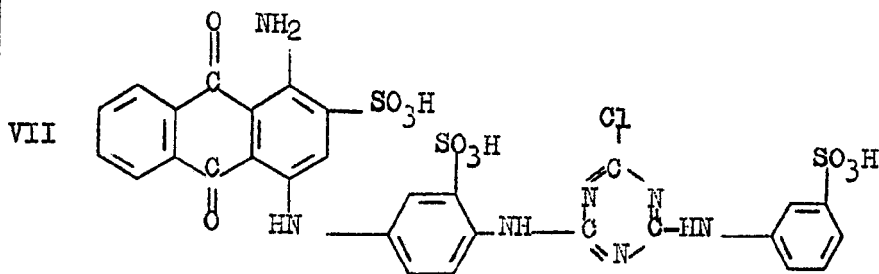
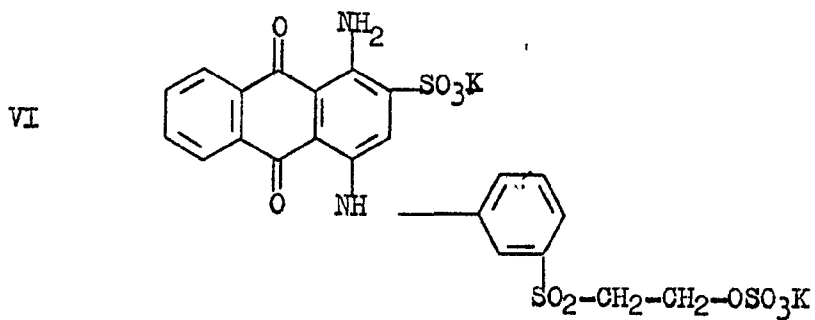
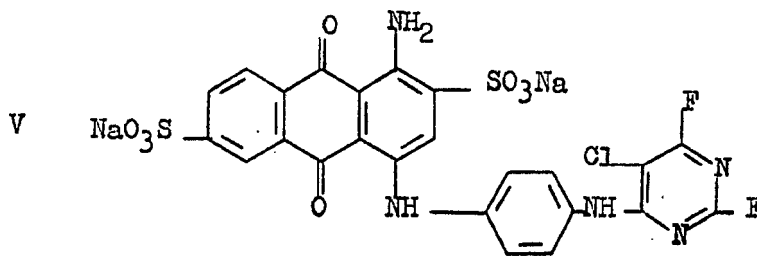
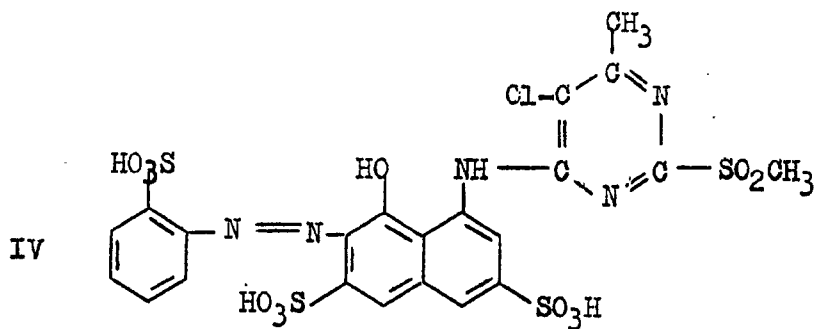


- Melliand Textilberichte 1968, 1313 - 1321;  
Melliand Textilberichte 1968, página 1444 - 1448;  
Kolloidzeitschrift und Zeitschrift für Polymere 1968, Volumen 1, página 1 - 10;
5. Textilveredlung 1968, página 241 -247;  
Textile Chemist and Colorist 1969, página 182 - 189;  
Textil-Praxis 1971, página 241 - 245;  
Textil Research J. 1971, página 518 - 525;  
Textil Praxis 1971, página 499 - 504;
10. German Patent Specifications No. 578,742; 578,933; 614,375;  
614,896; 650,328;  
German Offenlegungsschrift No. 1.469.778;  
Belgian Patent Specifications No. 563.200; 578.742; 578.933;  
614.375; 614.896; 619.731; 650.328; 703.598; 732.232;
15. British Patent Specifications No. 844.869; 844.870; 882.001;  
893.976; 995.261;  
French Patent Specifications No. 1.143.179; 1.143.180; 1.182.006  
;1.207.778; 1.217.738; 1.271.328; 1.282.228; 1.318.843;  
1.323.029; 1.352.295; 1.427.781; 1.466.567; 1.472.770
20. y Swiss Patent Specification No. 364.062.

Ejemplos de tales colorantes reactivos son:

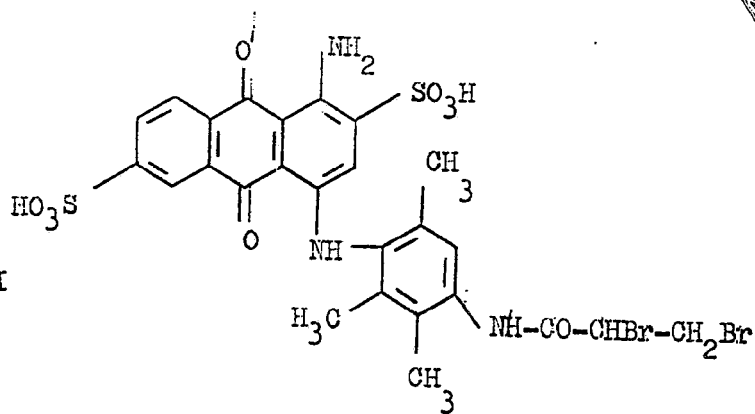




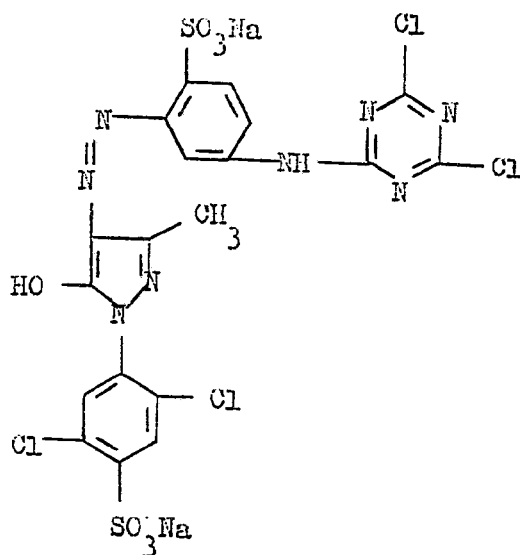




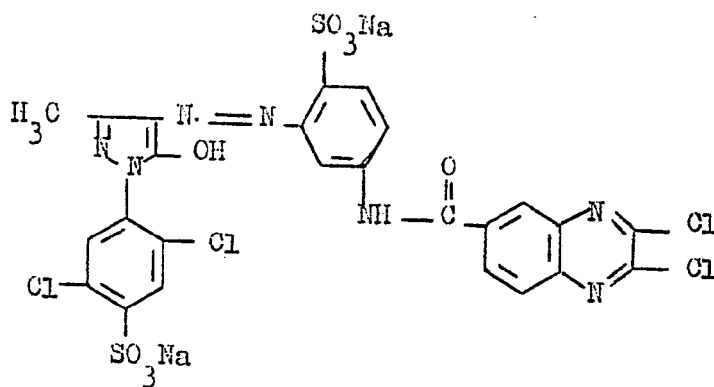
VIII



IX



X





- El teñido y la estampación de las poliamidas básicamente modificadas, obtenidas según la presente invención, se efectúa por lo general en los hilos, fibras, películas formadas de ellas o también en el granulado, con los colorantes que
5. entran en consideración, en caso dado, en presencia de sulfato de sodio o de un agente reticular, emulsionante o dispersante usual en el mercado, en flota débilmente ácida hasta ligeramente alcalina y empleando pastas de estampación débilmente ácidas o débilmente alcalinas a un pH de 3 - 9, preferentemente a
  10. un pH de 4,5 - 6. Para mejorar la igualdad y el rendimiento de fijación puede ser aquí ventajoso variar el pH del baño de teñido durante el proceso de teñido, es decir, comenzar el teñido en la zona ligeramente ácido a un pH de 3 - 5 y, después de agotado el baño debido a la penetración en forma de sal del
  15. colorante aniónico en la poliamida básica, acelerar o bien terminar la reacción entre el grupo reactivo del colorante y los grupos amino o bien imino de la poliamida elevando el pH a 7 - 9. El proceso de teñido se efectúa por lo general según el
  20. proceso de extracción a 40 a 100°C o por vaporización a 100 - 102°C de las estampaciones obtenidas en la forma usual, o tejidos folulardados, tricotados o láminas.

- Bajo estas condiciones se disocian los grupos Cl, CH<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub> ó F intercambiables, denominados como grupo Z de salida fácilmente móviles, adheridos a los grupos reactivos y se
25. intercambian por el resto amino o bien imino de las poliamidas básicamente modificadas o se presenta una adición de un enlace carbono/carbono insaturado activado con el resto amino o bien imido de las poliamidas básicamente modificadas. Naturalmente el enlace de las poliamidas básicamente modificadas obtenido
  30. por el enlace covalente con los colorantes reactivos no sólo

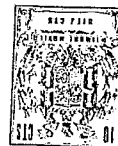
416704



- se realiza en el componente de modificación, sino también en los grupos finales normales de la poliamida. De esta manera se obtienen poliamidas teñidas que, preferentemente, por mol de la triamina contenida en la poliamida básicamente modificada
5. contienen 0,1 a 0,5 moles de colorante reactivo, lo que corresponde a 20 - 100 mMoles de colorante reactivo/kg de poliamida básicamente modificada. Con los colorantes reactivos se obtienen así poliamidas básicamente modificadas intensamente teñidas con solidez al sudor, al agua y al lavado en tonalidades
10. intensas que son ampliamente superiores a los teñidos sobre materiales de poliamida conocidos, tal y como se obtienen generalmente por la polimerización de  $\epsilon$ -caprolactama según los procedimientos conocidos.

- Los teñidos obtenidos se caracterizarán además por
15. una excelente solidez a la luz y una capacidad de sintetización que cumple todas las exigencias. Con ello es posible obtener poliamida teñida con las mismas tonalidades de color llenas y brillantes sólidas al sudor, al agua y al hervor como hasta ahora sólo se podían conseguir sobre fibras de celulosa
20. y lana.

- Las mezclas de fibras de celulosa, tales como algodón y celulosa y fibras de las poliamidas obtenidas según la presente invención se pueden teñir también con colorantes reactivos en tonalidades intensas, tono-con-tono, lográndose muy
25. buenas solidades al lavado por hervor. Por el contrario con las poliamidas hasta ahora conocidas solamente se pueden obtener fibras que con los colorantes reactivos daban sólo teñidos sólidos al lavado en tonalidades claras, de manera que sobre mezclas de fibras de poliamida-celulosa hasta ahora no se podían obtener teñidos en tonalidades intensas, sólidas al lava-
- 30.



do.

5. La elevada capacidad de fijación del colorante de los hilos y fibras hilables de las poliamidas básicamente modificadas, obtenidas según la presente invención, permiten además, la obtención de efectos de varios colores en tejidos mixtos y tricotados de poliamidas normales y de poliamidas básicamente modificadas obtenidas según el procedimiento de la presente invención.

10. Las viscosidades relativas de solución  $\eta_{rel}$  indicadas en los ejemplos a continuación se midieron con el viscosímetro de Ubbelohde en soluciones a 25°C de 10 g de sustancia en un litro de m-cresol.

15. La determinación de los grupos amino se efectuó por titración potenciométrica en una mezcla de disolventes de fenol/cloroformo (7 : 3) con ácido perclórico 10-n en ácido acético glacial.

Los puntos de fusión se determinaron con ayuda de termoanálisis diferencial.

20. El contenido de azufre de las poliamidas teñidas se determinó según Grote-Krekeler quemando el material en corriente de aire, absorbiendo los gases de combustión la solución al 3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y determinando el azufre en la forma usual gravimétricamente como sulfato de bario.

25. Todas las indicaciones de partes y porcentos se refieren, si no se indica otra cosa, al peso.

EJEMPLO 1

30. 3575 partes de  $\epsilon$ -caprolactama, 127 partes de ácido  $\epsilon$ -aminocaprónico, 32,5 partes de dietilentriamina, 33 partes de ácido adípico y 23,5 partes de ácido benzóico se calientan sin presión bajo nitrógeno libre de oxígeno, en el plazo



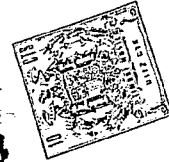
- 100°C y a continuación se mantiene durante 60 minutos a esta temperatura. Seguidamente se pone el baño de teñido ligeramente alcalino mediante adición de 3 partes de sosa libre de agua y se mantiene durante 15 minutos a 100°C. A continuación se
5. evacua la flota y el aparato se carga con una flota fresca compuesta de 2000 partes de agua y 1 parte de Mersolat H. Bajo buena circulación de la flota se calienta en 20 minutos a 100°C, se deja durante 5 minutos a esta temperatura, la flota se evacua y el cuerpo bobinado se seca. La poliamida obtenida,
10. intensamente teñida de rojo, tiene muy buena solidez al lavado y al sudor.

El contenido en azufre de la poliamida teñida asciende a 0,29% lo que corresponde a un contenido de colorante puro de 45,5 mMol/kg de la poliamida básicamente modificada.

15. Efectuando el proceso de teñido en igual forma, pero empleando en lugar del material sinfin de policaprolactama básicamente modificado partes iguales de un material sinfin de policaprolactama normal usual en el mercado, se obtiene un baño de teñido sólo parcialmente agotado así como un teñido rojo
20. claro comparativamente débil, con solidez al lavado y al sudor moderada.

25. Empleando en lugar del material sinfin de policaprolactama básicamente modificado partes iguales del material sinfin de policaprolactama descrito en la publicación de la solicitud de patente alemana 1 223 100 se obtiene un baño de teñido ampliamente agotado, pero una fijación, en comparación con el material sinfin de caprolactama normal, sólo ligeramente más elevada y con ello malas solideces al lavado y al sudor.

30. El proceso de penetración y fijación del colorante



de fórmula I sobre tres materiales de fibras diferentes se representa en forma de las curvas de penetración y de fijación en la figura 1.

Aquí significan:

- 5.  $A_1$  policaprolactama normal, sin modificar básicamente, colorante total absorbido;
- $A_2$  policaprolactama normal, sin modificar básicamente, colorante fijado sólidamente después de la saponificación;
- 10.  $B_1$  policaprolactama modificada por la incorporación de grupos amino terciarios, colorante total absorbido;
- $B_2$  policaprolactama modificada por la incorporación de grupos amino terciarios, colorante fijado sólidamente después de la saponificación;
- 15.  $C_1$  policaprolactama básicamente modificada según la presente invención, colorante total absorbido;
- $C_2$  policaprolactama básicamente modificada según la presente invención, colorante fijado sólidamente después de la saponificación.

Para esta finalidad se preparan, una al lado de la otra, seis teñidos en la forma descrita y en cada caso una se interrumpe después de 10, 20, 30, 40, 70 y 100 minutos. La extinción de la flota de teñido se determina en estos momentos y al comienzo del proceso de teñido y los valores de extinción obtenidos se determinan en % de la extinción inicial del baño de teñido en el momento  $t = 0$ . Los valores porcentuales obtenidos se restan de 100 y las diferencias se registran como valores de penetración en % después de 10, 20, 30, 40, 70 y 100



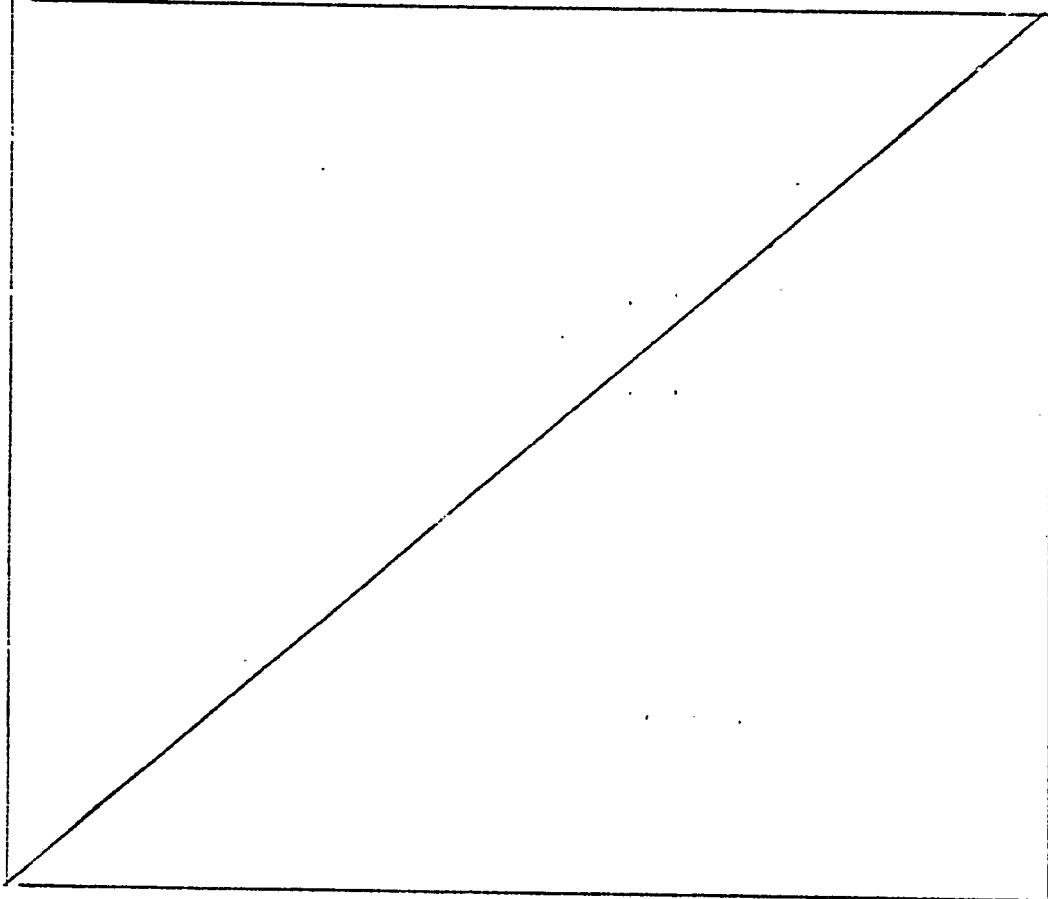
- minutos. Cada 100 partes de los teñidos extraídos después de 10, 20, 30, 40, 70 y 100 minutos se tratan en cada caso dos veces con una solución de 2 partes de sosa anhidro en 2000 partes de agua a 100°C durante 15 minutos y en cada caso se mide
5. la extinción de las flotas de tratamiento ulterior reunidas. Los valores de extinción obtenidos en % de la extinción inicial del baño de teñido en el momento  $t = 0$  se restan del valor de penetración, calculado sobre proporciones de dilución iguales y las diferencias se registran como valores de fijación.
10. Empleando en lugar del colorante de fórmula I iguales partes de los colorantes de fórmulas II, III ó IV se obtienen sobre el material sin-fin de policaprolactama básicamente modificada asimismo teñidos rojos intensos con buenas solideces al lavado y al sudor, que muestran un contenido en azufre
15. de un 0,24%, 0,33% o bien 0,28%, lo que corresponde a un contenido en colorante puro de 25 mmoles, 34,4 mmoles o bien 30 mmoles/kg de la poliamida básicamente modificada.
- Efectuando el proceso de teñido en igual forma, pero empleando sin embargo en lugar del material sinfin de policaprolactama básicamente modificado partes iguales de un material sinfin de policaprolactama normal usual en el mercado, se
20. obtienen en cada caso baños de teñidos sólo parcialmente agotados así como unos teñidos rojo claro comparativamente débiles con moderadas solideces al lavado y al sudor.
25. Empleando en lugar del material sinfin de policaprolactama básicamente modificado partes iguales del material sinfin de policaprolactama, que contiene grupos amino terciarios descritos en la publicación de la solicitud de patente alemana 1 223 100, entonces se obtienen baños de teñido más
30. agotados pero una fijación, en comparación con el material sin



fin de caprolactama normal, sólo ligeramente más alta y, por lo tanto, asimismo malas solideces al lavado y al sudor.

EJEMPLOS 2 - 10

- En forma similar como descrito en el ejemplo 1 se efectúan las policondensaciones con las cantidades de empleo indicadas en la tabla 1. La tabla 2 contiene las propiedades químicas y físicas de las poliamidas básicamente modificadas obtenidas en estos ejemplos. Para ello se han empleado los ejemplos 2 y 5 como ejemplos comparativos en los cuales no se empleó ningún ácido monocarboxílico. Como se aprecia de la viscosidad relativa se obtienen unos productos inadecuados para el hilado.
- 5.
  - 10.



416704

416704



Tabla 1

Ejemplos	materiales					en moles)				
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
ε-caprolactama	97	97	97	97	97	97	97	97	97	
Acido ε-aminocaproico	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
Diethylentriamina	1	1	1	2	2	2	2	0,5	4	
Acido adipico	1	0,8	0,6	2	1,9	1,7	1,5	0,4	3,7	
Acido benzóico	0	0,4	0,8	0	0,2	0,6	1,0	0,2	0,6	

(Propiedades de las poliamidas)

Ejemplos	materiales					en moles)				
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Punto de fusión °C	219	219	218	217	217	217	216	221	212	
Viscosidad $\eta_{rel}$	3,40	2,95	2,40	3,30	3,10	2,75	2,42	3,05	2,86	
Contenido de grupo amino mVal/kg	108	120	135	178	162	165	220	75	360	

416704

<u>Ejemplos</u>	materiales				en no.
	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
ε-caprolactama	97	97	97	97	97
Acido ε-aminocapróico	3	3	3	3	3
Dietilentriammina	1	1	1	2 <sup>2</sup>	2.
Acido adípico	1	0,8	0,6	2 <sup>2</sup>	1,9
Acido benzóico	0	0,4	0,8	0	0,2

(Propiedades de las

poliam

<u>Ejemplos</u>					
	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Punto de fusión °C	219	219	218	217	217
Viscosidad $\eta$ <sub>rel.</sub>	3,40	2,95	2,40	3,30	3,10
Contenido de grupo amino mVal/kg	108	120	135	178	182

416704

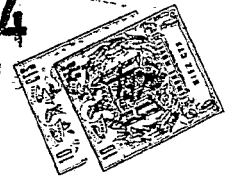


TABLA 1

en moles)

	6	7	8	9	10
	97	97	97	97	97
	3	3	3	3	3
	2	2	2	0,5	4
	1,9	1,7	1,5	0,4	3,7
	0,2	0,6	1,0	0,2	0,6

poliamidas)

	6	7	8	9	10
	217	217	216	221	212
	3,10	2,75	2,42	3,05	2,86
	182	185	220	75	360



100 partes de la policaprolactama básicamente modificada descrita en el ejemplo 7 se introducen en forma de un tricotado en una tina de teñido y ésta se mezcla con una flota de teñido calentada a 25°C compuesta de

- 5. 5 partes del colorante de fórmula V,  
4 partes del naftalin-1,3,5,7-tetrasulfonato de sodio,  
5 partes de sulfato de sodio anhidro,  
3 partes de ácido acético al 60%,
- 10. 3000 partes de agua.

- La flota se calienta bajo agitación de la mercancía en el plazo de 20 minutos a 60°C, durante otros 20 minutos se calienta a 100°C y a continuación se mantiene durante 60 minutos a esta temperatura. Después se pone al baño ligeramente alcalino mediante adición de 3 partes de sosa libre de agua y se mantiene durante 15 minutos a 100°C. A continuación se evacua la flota y la tina de teñido se llena con una flota fresca compuesta de 3000 partes de agua y 1 parte de Mersolat H. Se calienta en el plazo de 20 minutos a 100°C y bajo agitación
- 15. igualada de la mercancía se deja durante 5 minutos a esta temperatura, la flota se evacua y el tricotado se seca. Se obtiene un teñido azul intenso con muy buenas solidez al lavado y al sudor. El contenido en azufre de la poliamida teñida asciende a un 0,26%, lo que corresponde a un contenido de colorante puro de 40,4 mMol/kg de la poliamida básicamente modificada.
  - 20.
  - 25.

- Empleando en lugar del colorante de fórmula V partes iguales de los colorantes de fórmulas VI, VII ó VIII se obtienen sobre la policaprolactama obtenida según el ejemplo 7 asimismo teñidos azules intensos con muy buena solidez al lavado y al sudor que muestran un contenido en azufre de un 0,32%,
- 30.

416704



0,39% o bien 0,27% lo que corresponde a un contenido en colorante puro de 49,9 mmoles, 40,5 mmoles o bien 43,0 mmoles/kg de la poliamida básicamente modificada.

5. Si el proceso de teñido se efectúa en igual forma, pero empleando, en lugar del material sinfín de policaprolactama básicamente modificada descrito en el ejemplo 7, partes iguales de un material sinfín de policaprolactama normal usual en el mercado, entonces se obtiene un baño de teñido sólo parcialmente agotado así como un teñido azul comparativamente débil con moderada solidez al lavado y al sudor.
- 10.

15. Empleando en lugar del material sinfín de policaprolactama básicamente modificada descrita en el ejemplo 7 partes iguales del material sinfín de policaprolactama que contiene grupos amino terciarios descrito en la solicitud de patente alemana 1 223 100, entonces se obtiene un baño de teñido considerablemente más agotado pero en comparación con el material sinfín de policaprolactama obtenido según el ejemplo 7 una solidez al lavado y al sudor considerablemente peor.

20. Los teñidos que se efectúan con los colorantes reactivos en las poliamidas básicamente modificadas de los ejemplos 3 y 4, 6 y 8 - 10 conducen a poliamidas teñidas intensamente, similares a las del ejemplo 7 que tienen asimismo buenas propiedades de solidez.

#### EJEMPLO 11

25. 3685 partes de  $\epsilon$ -caprolactama, 67,2 partes de dietilentriamina, 85,6 partes de ácido adípico, 15,9 partes de ácido benzóico, 12,6 partes de  $TiO_2$  y 110,6 partes de agua se calientan en un autoclave de acero inoxidable de 10 litros, después de enjuagar con nitrógeno libre de oxígeno, en el plazo de 3 horas a 260°C presentándose una presión de unas 9 at-
- 30.





5 partes de sulfato de sodio anhidro  
3 partes de ácido acético al 60%, 3000 partes de  
agua.

5. La flota se calienta bajo buena circulación en el  
plazo de 20 minutos a 60°C y en el transcurso de otros 20 minu-  
tos a 100°C y a continuación se mantiene durante 60 minutos a  
esta temperatura. Seguidamente se pone el baño de teñido lige-  
ramente alcalino mediante adición de 3 partes de sosa anhidro  
y se trata durante 15 minutos a 100°C. A continuación se eva-  
10. cua la flota y la tina de teñido se llena con una flota fresca  
compuesta de 3000 partes de agua y 1 parte de Mersolat H.

- Se calienta en 20 minutos a 100°C y bajo buena cir-  
culación de la flota se deja durante 5 minutos a esta tempera-  
tura, la flota se evacua y el hilo se seca. Se obtiene un te-  
15. ñido amarillo intenso con muy buena solidez al lavado y al su-  
dor. El contenido en azufre de la poliamida teñida asciende a  
un 0,48% lo que corresponde a un contenido en colorante puro  
de 75,0 mMoles/kg de poliamida básicamente modificada.

- Empleando en lugar del colorante de fórmula IX par-  
20. tes iguales del colorante de fórmula X se obtiene sobre la po-  
licaprolactama así preparada, asimismo un teñido amarillo in-  
tenso con muy buena solidez al lavado y al sudor.

- El contenido en azufre de la poliamida teñida as-  
ciende a 0,42% lo que corresponde a un contenido en colorante  
25. puro de 66,0 mMoles/kg de la poliamida básicamente modificada.

- Efectuando el proceso de teñido en igual forma, pe-  
ro empleando en lugar del hilo de fibras de policaprolactama  
básicamente modificada descrita en el ejemplo 11 partes igua-  
les de hilo de fibras de poliamida usual en el mercado se ob-  
30. tiene un baño de teñido solamente parcialmente agotado así co-



mo un teñido amarillo comparativamente débil con moderada solidez al lavado y al sudor.

5. Empleando en lugar del hilo de fibras de policaprolactama básicamente modificada descrita en la publicación de la solicitud de patente alemana se obtiene en efecto un baño de teñido más agotado, pero en comparación con el teñido sobre la caprolactama obtenida según el ejemplo 11 una solidez al lavado y al sudor considerablemente peor.

EJEMPLO 12

10. 1220 partes de  $\epsilon$ -caprolactama se policondensan bajo presión como descrito en el ejemplo 11, con 11,2 partes de dietilentriamina, 17,5 partes de ácido sebacínico, 5,5 partes de ácido ciclohexancarboxílico y 37 partes de agua. La viscosidad en solución de la poliamida básicamente modificada asciende a  $\eta_{rel} = 2,89$  y el contenido en grupos amino a 115 mVal/kg.
- 15.

EJEMPLO 13

20. 1228 partes de  $\epsilon$ -caprolactama se policondensan bajo presión como descrito en el ejemplo 11 con 21,2 partes de 3,3'-diamino-dipropilamina, 19 partes de ácido adípico y 3,9 partes de ácido acético en presencia de 37 partes de agua. La viscosidad en solución de la poliamida básicamente modificada obtenida asciende a  $\eta_{rel} = 2,75$ , el contenido en grupos amino a 157 mMol/kg.

EJEMPLO 14

25. Una mercancía tricotada de policaprolactama básicamente modificada descrita en el ejemplo 11 se estampa con una pasta de estampación compuesta de

30. 50 partes del colorante de fórmula VI,  
50 partes de urea,



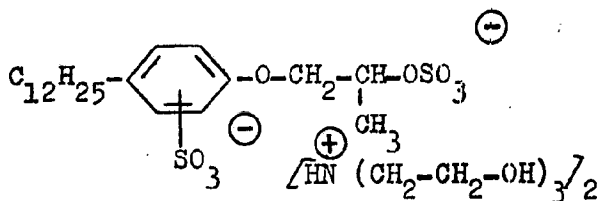
- 50 partes de ácido acético al 60%,  
320 partes de agua,  
500 partes de espesador, y  
30 partes de acetato de sodio,
5. se seca durante 1 minuto a 80°C y se vaporiza durante 30 minutos a 120°C. A continuación se enjuagan 100 partes de la mercancía tricotada con agua fría durante 3 minutos, se saponifica con 5000 partes de una flota recién preparada compuesta de 2 partes de sosa en 998 partes de agua hirviendo durante 10 minutos, a continuación se enjuaga con agua fría y se neutraliza con una solución compuesta de 2 partes de ácido acético al 30% y 998 partes de agua. En los lugares estampados se obtiene una poliamida intensamente teñida de azul mientras en las partes sin estampar se mantienen blanco puro. La estampación obtenida tienen excelente solidez al sudor y al lavado por hervor. El contenido en azufre de la poliamida teñida asciende a un 0,53%, lo que corresponde a un contenido en colorante puro de 82,7 mMol/kg de poliamida básicamente modificada.
- 10.
- 15.

- Empleando en lugar de la policaprolactama básicamente modificada, descrita en el ejemplo 11, policaprolactama normal se obtiene una estampación solamente débil.
- 20.

#### EJEMPLO 15

- 100 partes de policaprolactama básicamente modificada descrita en el ejemplo 4 se introducen en forma de un granulado de unos 2 - 3 mm de diámetro en un aparato de teñir y se mezcla con una flota de teñido calentada a 25°C compuesta de 3 partes del colorante de fórmula VI,
- 25.

0,5 partes del trietanolaminododecilbencenosulfonato de fórmula

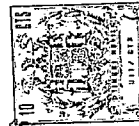


10 partes de sulfato de sodio anhidro,  
 3 partes de ácido acético al 60%, y  
 2000 partes de agua.

5. La flota se calienta bajo viva circulación en 20 minutos a 60°C, en otros 20 minutos a 100°C y a continuación se mantiene durante 60 minutos a esta temperatura. Seguidamente se pone el baño de teñido ligeramente alcalino mediante adición de 3 partes de sosa anhidro y se mantiene durante 15 minutos a 100°C.
10. A continuación se evacua la flota y el aparato se llena con una flota fresca compuesta de 2000 partes de agua y 1 parte de Mersolat H. Bajo buena circulación de la flota se calienta en 20 minutos a 100°C, se deja durante 5 minutos a esta temperatura, la flota se evacua y el granulado se seca.
15. El granulado teñido intensamente azul se hila a continuación en una extrusora de hilado a 240°C, en forma conocida, a cerdas sinfín intensamente azules (unos 0,1 mm diámetro) que muestran muy buena solidez al lavado y al sudor.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
25. corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania



con los Nos. P 22 33 703.7 con fecha 8 de julio de 1.972, y P 22 33 768.4 de 8 de julio de 1.972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMIDAS BASICAMENTE MODIFICADAS"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1. Procedimiento para la obtención de poliamidas básicamente modificadas, por policondensación de lactamas o ácidos  $\omega$ -aminocarboxílicos en presencia de triaminas de fórmula  $H_2N-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_n-NH_2$  con n igual a 2 a 6, ácidos dicarboxílicos y ácidos monocarboxílicos, caracterizado porque por 100 moles de la lactama policondensable se agregan 0,1 a 5,0 moles de la triamina alifática y por mol de triamina agregada dos equivalentes de grupos carboxilo en forma de ácidos dicarboxílicos y monocarboxílicos, siendo la proporción entre los ácidos mono- y dicarboxílicos entre 10: 1 y 1 : 20.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se agregan 1,0 a 2,0 moles de la triamina alifática.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque la proporción molar entre los ácidos mono- y dicarboxílicos se encuentra entre 3 : 1 y 1 : 3.
20. 4. Procedimiento según la reivindicación 1 - 3, caracterizado porque la lactama policondensable es  $\epsilon$ -caprolactama.
25. 5. Procedimiento según la reivindicación 1 - 4, caracterizado porque la triamina alifática es dietilentriamina.
30. 6. Procedimiento según la reivindicación 1 - 5, caracterizado porque como ácidos mono- y dicarboxílicos se agre-

mte



gan ácido benzóico y ácido adípico.

7. Procedimiento para la obtención de poliamidas básicamente modificadas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

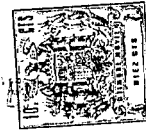
5. Esta Memoria consta de 34 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 de Mayo 1973

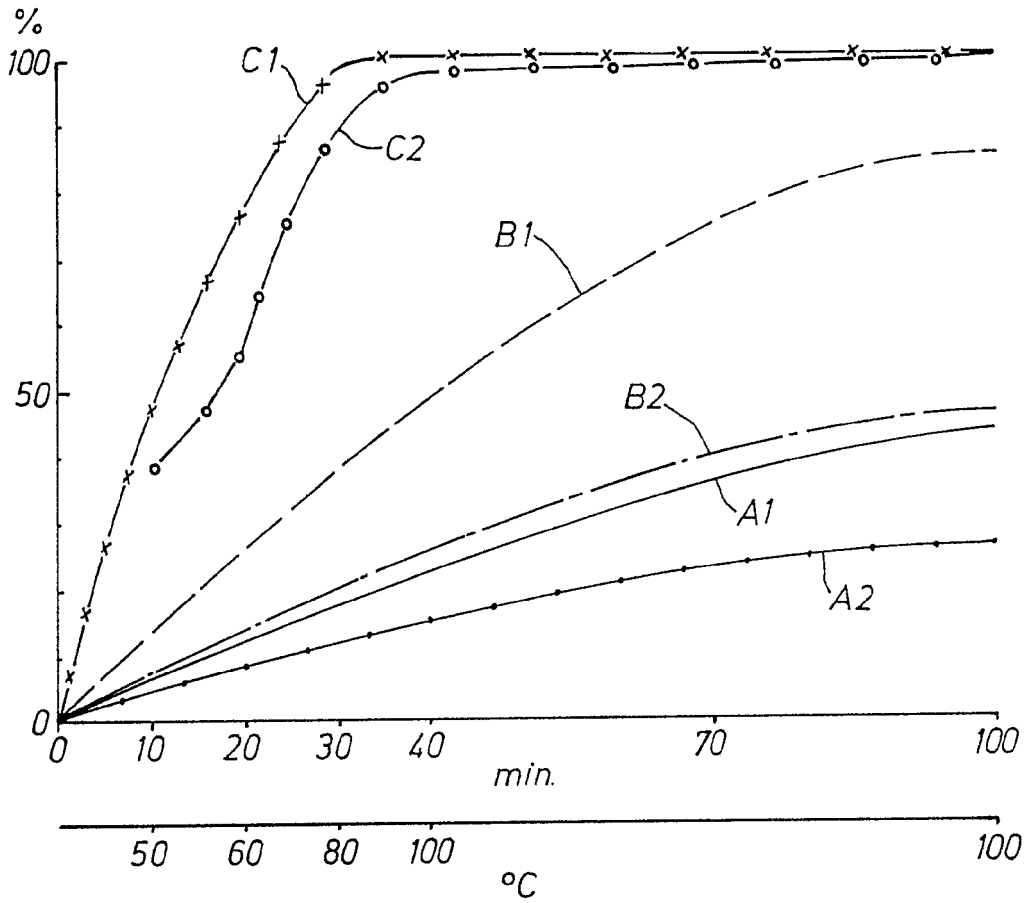
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

*m/c*

416704



*[Faint handwritten text]*



Madrid

J. GOMEZ AGUIRRE Y CAÑA  
p. p. Firmado: L. Castro Fernández

*[Handwritten signature]*